

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



U.S. PTO
10/764436



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Juni 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/50224 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 3/00,
3/12, 11/00, 7/20

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Is, enbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/15013

(81) Bestimmungsstaat (*national*): US.

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Dezember 2001 (19.12.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(30) Angaben zur Priorität:
100 64 069.9 21. Dezember 2000 (21.12.2000) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: MASSHOLDER, Karl, F. [DE/DE]; Panora-
mastraße 27, 69250 Schönau b. Heidelberg (DE).



WO 02/50224 A1

(54) Title: AQUEOUS COMPOSITION CONTAINING A SEMICONDUCTOR

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE ZUSAMMENSETZUNG ENTHALTEND EINEN HALBLEITER

(57) Abstract: The invention relates to the use of an aqueous composition containing a semiconductor, as a cleaning product for
outside surfaces and inside surfaces.

(57) Zusammenfassung: Es wird die Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung, enthaltend einen Halbleiter als Reinigungs-
mittel für Oberflächen im Außen- und Innenbereich vorgeschlagen.

5

Wässrige Zusammensetzung enthaltend einen Halbleiter

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung enthaltend
10 einen Halbleiter als Reinigungsmittel für Oberflächen.

In vielen Bereichen spielt die ungewollte biologische Besiedelung von Oberflächen mit
Bakterien, Hefen, Algen, Moosen, Flechten etc. eine große Rolle, wobei davon
gesundheitliche Gefahren, Korrosion, Rutschgefahr und Unansehnlichkeit ausgehen
15 können.

Die trifft insbesondere für Textilien, Flächen im Haushalt, beispielsweise Arbeitsflächen in
der Küche, Anwendungen im Sanitärbereich, Gebäudefassaden, Bodenbeläge oder sonstige
Oberflächen zu, die der Witterung oder organischen Verunreinigungen wie Abgasen
20 ausgesetzt sind. In all diesen Bereichen, d. h. gleichermaßen im Innenbereich wie auch im
Außenbereich, ist es wünschenswert oder sogar notwendig, daß man bestimmte Flächen
regelmäßig reinigt oder keimarm oder sogar keimfrei hält.

Es ist hierzu bekannt, offene Flächen durch mechanische Reinigung mit bakteriziden
25 Mitteln sauber zu halten.

Der Nachteil bei den bekannten Reinigungsverfahren ist, daß die Verkeimung oder
Verschmutzung unmittelbar nach dem Reinigungsvorgang wieder einsetzen kann. Die
bakterizide Wirkung hängt von der Sorgfalt der jeweiligen Reinigungskraft und den
30 Reinigungsintervallen ab. Ein hoher keimfreier oder "sauberer" Zustand ist daher nur sehr
umständlich und mit hohem Aufwand aufrechtzuerhalten. Erschwerend kommt hinzu, daß
einige Bakterien oder Keime eine gewisse Resistenz gegen die bakteriziden Mitteln
entwickeln, so daß eine Entkeimung trotz sorgfältigen Arbeitens tatsächlich nicht oder
nicht in ausreichendem Maße stattfindet. Dieser Fehler wird unter Umständen oft nicht
35 einmal bemerkt.

Großflächige Desinfektionsmaßnahmen mit Formaldehyd oder Ethylenoxid, beispielsweise auf Quarantänestationen, stellen aus toxikologischer Sicht große Probleme dar, da diese Gase in das Material eindringen und relativ lange Ausgaszeiten haben. Hierdurch muß ein größerer Vorrat von Instrumenten oder Räumen bereit gehalten werden, da die
5 Verfügbarkeit durch diese Zeiten begrenzt ist.

Die photoinduzierte desinfizierende Aktivität von Halbleitermaterialien, insbesondere von Titandioxid ist bekannt und beispielsweise in Blake D.M. et al. in Sep. Pur. Meth. 28(1999), Seiten 1 bis 50, beschrieben.

10

Aus DE-A 196 54 109 ist es bekannt, zu desinfizierende Gegenstände mit einer Oberflächenschicht auszugestalten, die ein Halbleitermaterial umfaßt, und in die aus einer UV-Strahlungsquelle UV-Strahlung eingekoppelt wird. Dadurch wird die Oberflächenschicht desinfiziert oder wirkt oxidierend. Eine derartige Lösung hat jedoch
15 den Nachteil, daß zu behandelnde Gegenstände fest mit einer Oberflächenschicht, die ein Halbleitermaterial umfaßt, verbunden sein müssen.

Demgegenüber ist es Aufgabe der Erfindung, ein Reinigungsverfahren für Oberflächen zur Verfügung zu stellen, das einfach zu handhaben ist, eine individuelle und gezielte
20 Behandlung der Stellen, die desinfiziert werden sollen ermöglicht, unter Verwendung eines Reinigungsmittels, das bei Bedarf problemlos und gezielt wieder entfernt werden kann.

Insbesondere ist es Aufgabe der Erfindung, ein Reinigungsmittel mit deutlich verbesserter Wirksamkeit gegenüber bekannten Reinigungsmitteln zur Verfügung zu stellen.

25

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung, enthaltend einen Halbleiter in einer Konzentration von 5 bis 50 mg bezogen auf 1 l wässriger Zusammensetzung, als Reinigungsmittel für Oberflächen unter
Einwirkung von Licht gelöst.

30

Es werden somit erfindungsgemäß wässrige Zusammensetzungen eingesetzt, die einen Halbleiter in hoher Verdünnung enthalten. Es wurde gefunden, daß durch die hohe Verdünnung des Halbleiters sich auf den zu behandelnden Oberflächen keine durchgängigen Schichten bilden. Dies führt zu einer Art diskontinuierlichen Auftragung
35 des Halbleiters. Es wurde überraschend gefunden, daß dies für eine gute Wirkung des Photokatalysators unumgänglich ist. Obwohl der Wirkungsmechanismus noch nicht

vollständig geklärt ist, wird angenommen, daß dadurch, daß der Halbleiter in voneinander isolierten Partikeln vorliegt, die durch den photokatalytischen Prozeß gebildeten Elektronenlöcher und Elektronen durch den Halbleiter nicht abwandern können und daher für eine Reaktion gegenüber organischen Substanzen bzw. Mikroorganismen besser zugänglich sind. Dagegen würden im Falle einer kontinuierlichen, ausgedehnten Halbleiterschicht, infolge der Abwanderung von Elektronen und Elektronenlöchern diese für Reaktionen nicht mehr zur Verfügung stehen. Dadurch, daß sich die Elektronen und Elektronenlöcher über weite Strecken in der Halbleiterschicht verteilen können, ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sie an der Oberfläche des Halbleiters für Reaktionen zur Verfügung stehen geringer. In der Folge ist eine deutlich schlechtere Wirksamkeit der Desinfektion bzw. Reinigung gegeben. Darüber hinaus könnten diese Prozesse dazu führen, daß die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination von Elektronen und Elektronenlöchern zunimmt. Dies wäre die Umkehrung des Effekts, der durch die Einwirkung von Licht in Gang gesetzt wurde, ebenfalls mit zur Folge einer verminderten Wirkung.

Besonders bevorzugt wird eine wässrige Zusammensetzung eingesetzt, die einen Halbleiter in einer Konzentration von 10 bis 50 mg, bezogen auf 1 l wässriger Zusammensetzung, enthält.

Bevorzugt ist insbesondere, daß der Halbleiter Titandioxid ist, vorzugsweise ein Titandioxid, das mindestens zu 70 Gew.-% in der Anatasmodifikation vorliegt.

Es ist auch möglich, den Halbleiter nicht in reiner Form, sondern in Form eines mit einem oder mehreren Übergangsmetallen der achten Nebengruppe dotierten Halbleiters, insbesondere ein mit Platin und/oder Rhodium dotiertes Titandioxid einzusetzen. Hierbei soll der dotierte Halbleiter zu mindestens 60 Gew.-% das Halbleiterion und von weniger als 40 Gew.-% des Dotierungsion enthalten. Besonders wirksam sind dotierte Halbleiter mit regelmäßiger Verteilung der Dotierungsionen in der Halbleitermatrix, wie sie beispielsweise in der WO 99/33564 beschrieben sind.

Die phototoxische und oxidative Wirkung des Halbleitermaterials in der wässrigen Zusammensetzung wird durch Licht, d. h. durch elektromagnetische Strahlung, insbesondere mit einer Wellenlänge im Bereich von 350 bis 400 nm, vorzugsweise von 380 nm, bewirkt sofern nicht dotiertes Halbleitermaterial eingesetzt wird. Somit kann nicht dotiertes Halbleitermaterial vorzugsweise im Außenbereich oder im Innenbereich unter

Einwirkung von künstlichem Licht eingesetzt werden. Für den Fall, daß wie vorstehend beschriebene dotierte Halbleiter eingesetzt werden, wird die reinigende und/oder desinfizierende Wirkung bevorzugt mit Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 400 bis 650 nm erreicht. Ausreichend hierfür ist das Tageslicht. Eine direkte Sonnenstrahlung ist nicht erforderlich, auch diffuses Licht, beispielsweise im Innenbereich, ist ausreichend. Selbstverständlich kann auch jede künstliche Lichtquelle, die Strahlung im oben genannten Wellenlängenbereich abgibt, das Halbleitermaterial aktivieren. Dotiertes Halbleitermaterial kann somit ohne Einschränkungen im Außenbereich wie auch im Innenbereich, unter Einwirkung von Sonnenlicht oder von diffusem Licht im Innenbereich wie auch unter Einwirkung von künstlichem Licht im Innenbereich eingesetzt werden.

Halbleitermaterialien sind in der Regel nicht wasserlöslich; wässrige Zusammensetzungen derselben können durch physikalische Verteilung feinteiliger Halbleiterpartikel in Wasser in Form von Dispersionen zur Verfügung gestellt werden. Derartige Dispersionen werden erfindungsgemäß zum Reinigen von Oberflächen eingesetzt.

Hierbei gibt es keine Einschränkungen bezüglich der zu behandelnden Oberflächen sowie der zu entfernenden Verunreinigungen: der Einsatz ist im Außenbereich möglich zur Behandlung von Gebäuden oder Teilen hiervon, beispielsweise von Fassaden oder von Außenanlagen von Gebäuden, wie Gehwegplatten gegen Verschmutzung durch makroskopische Organismen, wie Algen, Flechten, Moose oder schleimbildende Bakterien oder im Innenbereich zur Reinigung und Desinfektion in hygienisch relevanten Bereichen wie beispielsweise in Krankenhäusern, in lebensmittelverarbeitenden Betrieben, in der Getränke-, Kosmetik- oder Pharmaindustrie, in der Bio- und Gentechnologie, insbesondere gegen mikroskopische Organismen, wie Bakterien, Pilze, Viren oder Amöben.

Das Halbleitermaterial, bevorzugt Titandioxid, ist in einer mittleren Größe der Primärpartikel, gemessen durch Transmissions-Elektronen-Mikroskopie im Bereich von 10 bis 2000 nm, bevorzugt im Bereich von etwa 20 bis 200 nm besonders wirksam.

Es ist möglich, die wässrige Zusammensetzung enthaltend einen Halbleiter ohne weitere Zusätze als Reinigungsmittel einzusetzen. Bevorzugt können jedoch eine oder mehrere der nachfolgend aufgeführten Hilfsstoffe zugesetzt werden: Haftvermittler, Lösungsvermittler, Verdickungsmittel, grenzflächenaktive Substanzen und Dispergiermittel, in hierfür üblichen Mengen.

Zu den Hilfsstoffen im einzelnen:

Haftvermittler sind Substanzen, die die Haftfähigkeit der wässrigen Zusammensetzung auf Oberflächen verbessern. Das Halbleitermaterial soll längere Zeit auf den zu behandelnden Oberflächen verbleiben. Durch die geringe Halbleiterkonzentration bildet sich nach dem Auftragen, beispielsweise durch Sprühen, auf der zu behandelnden Oberfläche keine durchgehende Schicht aus. Der Haftvermittler sorgt dafür, daß auch die einzelnen isolierten Halbleiterpartikel genügend lange auf der Oberfläche verbleiben und so ihre Wirkung entfalten können. Als Haftvermittler werden bevorzugt kurzkettige Polymere eingesetzt, beispielsweise Natur- und Synthesekautschuke, Polyacrylate, Polyester, Polychloroprene, Polyisobutene, Polyvinylether oder Polyurethane. Diese können auch in Kombination mit weiteren Zusätzen, wie Harzen, Weichmachern und/oder Antioxidantien eingesetzt werden.

Die bevorzugt eingesetzten Lösungsvermittler dienen dazu, Stoffe verbessert in einem Lösungsmittel zu lösen, in dem sie normalerweise nur schwer löslich sind, vorliegend üblicherweise in Wasser schwerlösliche organische Substanzen. Als Lösungsvermittler können vorliegend beispielsweise organische Lösungsmittel dienen, die wassermischbar sind, wie kurzkettige Alkohole, insbesondere Ethanol oder Isopropanol.

Die bevorzugt eingesetzten Verdickungsmittel sollen dafür sorgen, daß das Reinigungsmittel bei geneigten oder vertikalen Oberflächen nicht so schnell abläuft und einen längeren Kontakt zur Oberfläche gewährleistet. Dabei handelt es sich um organische, hochmolekulare Stoffe, die Flüssigkeiten aufsaugen, dabei aufquellen und schließlich in zähflüssige echte oder kolloidale Lösungen übergehen, um die Viskosität von Flüssigkeiten zu erhöhen bzw. die Thixotropie-Eigenschaften von Gelen zu verbessern.

Als weitere Hilfsstoffe können grenzflächenaktive Substanzen (Tenside) eingesetzt werden. Die Tenside erfüllen in der Regel mehrere Aufgaben: einerseits verbessern sie die Benetzung der zu behandelnden Oberflächen. Insbesondere bei strukturierten Oberflächen, beispielsweise Bodenbelägen oder Hausfassaden kann der Reiniger dadurch besser in die engen Spalten und Ritzen eindringen. Darüber hinaus können durch die Wirkung grenzflächenaktiver Substanzen organische Verbindungen, beispielsweise Öle oder Fette, an denen oft anorganische Schmutzpartikel haften, unterwandert und aufgelöst werden. Dadurch unterstützen die grenzflächenaktiven Substanzen die Wirkung des Titandioxids, das die oben genannten Verbindungen oxidativ abbaut, mit dem Ergebnis, daß der Schmutz

- 6 -

sehr leicht von der Oberfläche abgewaschen werden kann. Weiterhin wird durch Vermittlung der grenzflächenaktiven Substanzen ein stabiler Schaum gebildet, wodurch der Reiniger längere Zeit am Wirkungsort verbleibt.

- 5 Weitere bevorzugt einsetzbare Hilfsstoffe sind Dispergiermittel, das heißt Substanzen, die das Dispergieren von Feststoffteilchen in einem Dispersionsmittel erleichtern, indem sie die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Komponenten erniedrigen, also eine Benetzung herbeiführen. Dispergiermittel sorgen dafür, daß die festen Bestandteile der Dispersion, vorliegend die Halbleiter, insbesondere Titandioxidpartikel nicht
10 sedimentieren, sondern suspendiert bleiben.

Die wässrige Zusammensetzung, enthaltend einen Halbleiter kann erfindungsgemäß einfach und gezielt auf die zu behandelnden Oberflächen bevorzugt durch Aufsprühen aufgebracht werden. Es ist jedoch auch möglich, das Reinigungsmittel mit einem Verteiler,
15 beispielsweise einem Pinsel, einem Schwamm oder einem Tuch aufzubringen.

Es ist völlig unproblematisch, das aufgebrachte Reinigungsmittel gezielt bei Bedarf an den gewünschten Stellen zu entfernen, am einfachsten durch Abspülen mit Wasser, gegebenenfalls mit einem Hochdruckreiniger. Das Entfernen kann durch Zusatz einer
20 grenzflächenaktiven Substanz zum Wasser erleichtert werden. Es ist auch möglich, das Reinigungsmittel trocken zu entfernen.

Bezüglich der zu behandelnden Oberflächen gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen, diese können gleichermaßen glatt oder strukturiert sein, im Innen- oder Außenbereich
25 angeordnet sein. Besonders bevorzugt können erfindungsgemäß Gebäude oder Teile hiervon oder Außenanlagen von Gebäuden behandelt werden. Weiter bevorzugt ist der Einsatz zur Reinigung im Innenbereich, insbesondere als Küchen- oder Sanitärreiniger oder in der Medizin, pharmazeutischen Industrie oder Lebensmittelindustrie.

30 Für die Anwendung als Oberflächenreiniger in Innenräumen, beispielsweise als Küchen- oder Sanitärreiniger, wird das Reinigungsmittel aufgebracht und nach einer gewissen Wirkungsdauer wieder abgenommen, beispielsweise durch Abwischen oder Abspülen.

In hygienisch kritischen Bereichen, wie in der Medizin, pharmazeutischen Industrie oder
35 Lebensmittelindustrie, muß die Wirkungsdauer den vorgegebenen Reduktionsfaktoren angepaßt werden. Ansonsten erfolgt die Anwendung ähnlich wie vorstehend für Küchen-

bzw. Sanitärreiniger beschrieben. Die desinfizierende und/oder reinigende Wirkung kann noch verstärkt werden, indem die Oberflächen zusätzlich mit UV-Licht beaufschlagt werden.

5 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Halbleiterpulver, insbesondere Titandioxid, bevorzugt Titandioxid in der Anatasmodifikation mit einer mittleren Größe der Primärpartikel gemessen durch Transmissions-Elektronen-Mikroskopie im Bereich von 10 bis 2000 nm, bevorzugt im Bereich von 20 bis 200 nm zur Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

10

Besonders bevorzugt ist auch ein Halbleiterpulver, enthaltend zu mindestens 60 Mol-% Halbleiterionen und zu weniger als 40 Mol-% eines oder mehrerer Dotierungsionen aus der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Rhodium und/oder Platin, zur Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 11.

15

Die Erfindung hat somit den Vorteil, daß beliebige Oberflächen durch einfaches Aufsprühen gereinigt und/oder desinfiziert werden können, ohne daß hierzu eine Fixierung des Halbleiters in einer Schicht erforderlich wäre. Für die Aktivierung des Halbleitermaterials muß keine eigene Strahlungsquelle zur Verfügung stehen, Tageslicht, auch diffuses Tageslicht ist hierfür ausreichend. Das Reinigungsmittel wirkt über einen längeren Zeitraum, von mehreren Monaten, die Behandlung kann nach Abklingen der Wirkung beliebig oft wiederholt werden. Die Erfindung ermöglicht das Ablösen anorganischer Verunreinigungen, da der biologische Haftvermittler in Form von extrapolymere Substanzen der Mikroorganismen zerstört bzw. entfernt wird. Ein weiterer
20 Vorteil ist, daß auf den behandelten Oberflächen keine Resistenzentwicklung stattfindet.
25

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Beispiels näher verdeutlicht:

Die Wirkung des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels wurde in folgenden Versuchen nachgewiesen: eine wässrige Dispersion enthaltend 50 mg Titandioxid in der
30 Anatasmodifikation mit einer mittleren Größe der Primärpartikel von 21 nm (die Teilchengröße wurde durch Transmissions-Elektronen-Mikroskopie bestimmt) pro Liter Dispersion wurde als Reinigungsmittel im Außenbereich auf verschiedene Materialien, wie Holz, Waschbetonplatten, Natursteine, Kunststoffe und Mauerwände aufgebracht. Diese
35 wässrige Zusammensetzung wurde sowohl ohne weitere Hilfsstoffe als auch unter Zusatz von 0,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion eines Acrylat-

- 8 -

Polymers als Haftvermittler und von 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion Isopropanol als Lösungsvermittler mit Hilfe einer Sprühflasche auf die genannten Oberflächen aufgebracht. Dabei wurden die Oberflächen nur partiell mit dem Reinigungsmittel beaufschlagt, so daß unbehandelte Stellen unmittelbar neben
5 behandelten lagern und dadurch eine unmittelbare visuelle Beurteilung der Reinigungswirkung möglich war.

In der Versuchsvariante mit Haft- und Lösungsvermittler wurde eine rasche Wirkung beobachtet, das heißt Moose, Flechten und Algen starben ab und verschwanden innerhalb
10 weniger Stunden. Demgegenüber wurde dieselbe Wirkung, das heißt das Absterben und Verschwinden der Verunreinigungen auch bei der Behandlung mit der wässrigen Zusammensetzung ohne Hilfsstoffe, jedoch zeitlich verzögert, und zwar erst nach einigen Tagen, beobachtet. In beiden Fällen zeigte die Behandlung eine Langzeitwirkung, das heißt
15 auch nach mehreren Monaten veränderte sich das positive Erscheinungsbild der behandelten Oberflächen nicht.

Patentansprüche

- 5
1. Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung, enthaltend einen Halbleiter in einer Konzentration von 5 bis 50 mg bezogen auf 1 l wässriger Zusammensetzung, als Reinigungsmittel für Oberflächen unter Einwirkung von Licht.
 - 10 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Halbleiter in einer Konzentration von 10 bis 50 mg, bezogen auf 1 l wässriger Zusammensetzung eingesetzt wird.
 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Halbleiter
15 Titandioxid ist, vorzugsweise ein Titandioxid, das mindestens zu 70 Gew.-% in der Anatasmodifikation vorliegt.
 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3; gekennzeichnet durch den Einsatz eines dotierten Halbleiters, der zu mindestens 60 Mol-% Halbleiterionen und zu
20 weniger als 40 Mol-% eines oder mehrere Dotierungsionen aus der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält.
 5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit Rhodium und/oder Platinionen dotierter Titandioxidhalbleiter eingesetzt wird.
 - 25 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 unter Einwirkung von Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 350 bis 400 nm, vorzugsweise von 380 nm, im Außenbereich oder im Innenbereich unter Einwirkung von künstlichem Licht.
 - 30 7. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5 unter Einwirkung von Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 400 bis 650 nm.
 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Halbleiter eine mittlere Größe der Primärpartikeln gemessen durch Transmissions-
35 Elektronen-Mikroskopie im Bereich von 10 bis 2000 nm, bevorzugt im Bereich von 20 bis 200 nm, aufweist.

- 10 -

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung einen oder mehrere der nachfolgenden Hilfsstoffe enthält: Haftvermittler, Lösungsvermittler, grenzflächenaktive Substanzen, Dispergiermittel und/oder Verdickungsmittel.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige, einen Halbleiter enthaltende Zusammensetzung auf die zu reinigende Oberflächen durch Sprühen oder mittels eines Verteilers, insbesondere mittels eines Pinsels, eines Schwamms oder eines Tuchs, aufgebracht wird.
11. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Reinigung von Gebäuden oder Teilen hiervon oder von Außenlagen von Gebäuden oder zur Reinigung im Innenbereich, insbesondere als Küchen- oder Sanitärreiniger oder in der Medizin, pharmazeutischen Industrie oder Lebensmittelindustrie.
12. Halbleiterpulver, insbesondere Titandioxid, bevorzugt Titandioxid in der Anatasmodifikation mit einer mittleren Größe der Primärpartikel gemessen durch Transmissions-Elektronen-Mikroskopie im Bereich von 10 bis 2000 nm, bevorzugt im Bereich von 20 bis 200 nm zur Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11.
13. Halbleiterpulver, enthaltend zu mindestens 60 Mol-% Halbleiterionen und zu weniger als 40 Mol-% eines oder mehrerer Dotierungsionen aus der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Rhodium und/oder Platin, zur Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/15013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D3/00 C11D3/12 C11D11/00 C11D7/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 789 591 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18 August 2000 (2000-08-18) claims 1-4	1-13
P, X	GB 2 358 638 A (RECKITT BENCKISER ; RECKITT & COLMANN PROD LTD (GB)) 1 August 2001 (2001-08-01) claims 1-9	12
A	page 16, line 9 - line 23 page 18, line 7 - line 12 page 19, line 7 - line 8	1-11, 13
P, X	WO 01 46368 A (JOHNSON MATTHEY PLC ; OGRODNIK VIRGINIE (GB); MURRER BARRY ANTHONY) 28 June 2001 (2001-06-28) claims 1, 2, 12-18	12
A	example 16	1-11, 13



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 March 2002

Date of mailing of the international search report

04/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rasmusson, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 01/15013

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 350 644 A (GRAETZEL ET AL) 27 September 1994 (1994-09-27) column 1, line 11 - line 59 -----	1-13

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int lional Application No

PCT/EP 01/15013

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2789591	A	18-08-2000	FR 2789591 A1	18-08-2000
			AU 2677300 A	04-09-2000
			EP 1151068 A1	07-11-2001
			WO 0049119 A1	24-08-2000
GB 2358638	A	01-08-2001	AU 2016401 A	03-07-2001
			WO 0146367 A1	28-06-2001
			GB 2359560 A , B	29-08-2001
WO 0146368	A	28-06-2001	AU 2016401 A	03-07-2001
			AU 2388701 A	03-07-2001
			WO 0146367 A1	28-06-2001
			GB 2359560 A , B	29-08-2001
			WO 0146368 A2	28-06-2001
US 5350644	A	27-09-1994	AU 650878 B2	07-07-1994
			DE 69115688 D1	01-02-1996
			DE 69115688 T2	14-08-1996
			EP 0525070 A1	03-02-1993
			JP 8015097 B	14-02-1996
			JP 5504023 T	24-06-1993
			AT 131953 T	15-01-1996
			AU 7748391 A	11-11-1991
			WO 9116719 A2	31-10-1991
			ES 2080313 T3	01-02-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/15013

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D3/00 C11D3/12 C11D11/00 C11D7/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 789 591 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18. August 2000 (2000-08-18) Ansprüche 1-4	1-13
P,X	GB 2 358 638 A (RECKITT BENCKISER ; RECKITT & COLMANN PROD LTD (GB)) 1. August 2001 (2001-08-01) Ansprüche 1-9	12
A	Seite 16, Zeile 9 - Zeile 23 Seite 18, Zeile 7 - Zeile 12 Seite 19, Zeile 7 - Zeile 8	1-11,13
P,X	WO 01 46368 A (JOHNSON MATTHEY PLC ; OGRODNIK VIRGINIE (GB); MURRER BARRY ANTHONY) 28. Juni 2001 (2001-06-28) Ansprüche 1,2,12-18	12
A	Beispiel 16	1-11,13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. März 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/04/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rasmusson, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ☐ Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/15013

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 350 644 A (GRAETZEL ET AL) 27. September 1994 (1994-09-27) Spalte 1, Zeile 11 - Zeile 59 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In ionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/15013

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2789591 A	18-08-2000	FR 2789591 A1	18-08-2000
		AU 2677300 A	04-09-2000
		EP 1151068 A1	07-11-2001
		WO 0049119 A1	24-08-2000
GB 2358638 A	01-08-2001	AU 2016401 A	03-07-2001
		WO 0146367 A1	28-06-2001
		GB 2359560 A ,B	29-08-2001
WO 0146368 A	28-06-2001	AU 2016401 A	03-07-2001
		AU 2388701 A	03-07-2001
		WO 0146367 A1	28-06-2001
		GB 2359560 A ,B	29-08-2001
		WO 0146368 A2	28-06-2001
US 5350644 A	27-09-1994	AU 650878 B2	07-07-1994
		DE 69115688 D1	01-02-1996
		DE 69115688 T2	14-08-1996
		EP 0525070 A1	03-02-1993
		JP 8015097 B	14-02-1996
		JP 5504023 T	24-06-1993
		AT 131953 T	15-01-1996
		AU 7748391 A	11-11-1991
		WO 9116719 A2	31-10-1991
		ES 2080313 T3	01-02-1996

THIS PAGE BLANK (USPTO)